



The high efficiency of application of electrolytes of new generation on the basis of methane-sulfonic acid and nickel acetate at production of profiled cathode sediments is shown.

И. В. РЫБИНСКАЯ, А. Н. ЗАДИРАНОВ, В. А. БРЮКВИН, ГОУМГИУ, ИМЕТ РАН

УДК 621.74

ПРОИЗВОДСТВО ПРОФИЛИРОВАННЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТОДНЫХ ОСАДКОВ, МИКРОЛЕГИРОВАННЫХ СЕРОЙ

Важнейшими факторами производства качественных никелевых металлопокрытий являются электролит и анод, микролегированный серой. Многие годы основу выбора составляли сульфатно-хлоридные (СХ) электролиты с буферной добавкой из борной кислоты и плоские горячекатаные аноды.

В последние годы разработаны электролиты нового поколения (на основе метансульфонової кислоты (метансульфононовый (МСК) [1] и метансульфоново-сульфатно-хлоридный (МССХ) [2]) и ацетата никеля – ацетатно-хлоридный – АХ [3] и сульфатно-ацетатно-хлоридный (САХ)

[4]), характеризующиеся высокой производительностью.

В связи с этим представляло интерес производство профилированных никелевых катодных осадков, микролегированных серой.

Химические составы никельсодержащих электролитов

Химические составы изучаемых в работе электролитов и их режимы электролиза, применяемые при производстве профилированных никелевых катодных осадков, микролегированных серой, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Химические составы и основные режимы электролиза никельсодержащих электролитов, применяемые при производстве профилированных катодных осадков никеля, микролегированных серой

Компонент	Тип электролита			
	МСК	МССХ	АХ	САХ
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		175		250
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$	200–265	200		
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6–50	35	24	24
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$			125	125
H_3BO_3	35–40	35–40		
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			20–200	
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$				25–250
$i_{\text{к}}$, А/дм ²	1–14	1–20	1–25	1–25
BT_{Ni}	80–97	80–98	95–98	95–98
pH	3,9–4,1	4,0	4,5	4,5
t , °С	50–55	50–55	50	50
[S], %	0,05–0,07	0,03–0,05	0,06–0,07	0,09–0,012

Как видно из таблицы, они заметно отличаются друг от друга. Основу МСК и МССХ электролитов составляют метансульфононовый ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$) и сернокислый ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) никель в количествах 175–265 и 175 г/л, основы других электролитов и ацетат никеля ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) в количестве 125 г/л. Электролиты также отличаются по количеству

буферизирующей добавки (H_3BO_3). Так, в ацетатных электролитах буферизирующая добавка отсутствует полностью, а в МСК и МССХ электролитах составляет 35–40 г/л.

Для повышения электропроводности (α , См) ацетатные электролиты содержат соли никеля ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 20–200 г/л) и магния ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 25–250 г/л).

Содержание хлорида никеля ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) составляет 6–50 г/л. Различие химических составов электролитов также определяет широкие интервалы в значениях основных параметров электроли-

за: ВТ_{Ni} – (80–98%), i_k – (1–25 А/дм²), рН – (2,1–4,5) и t – (50–78 °С).

В связи с этим рассмотрим более подробно свойства никельсодержащих электролитов.

Таблица 2. Свойства растворов никельсодержащих электролитов при рабочих i_k , А/дм²

Тип электролита	α , См	$C_{\text{буф}}$, г·экв/л при рН 4,2–5,2	РСт, %	Р, доли ед.	рН _{гидрат.}
МСК	0,05–0,072	0,015–0,018	12–6	0,4–0,2	6,7
АХ	0,03–0,035	0,147–0,205	6–1	0,3–0	7,6
САХ	0,038–0,04	0,135–0,223	9–2	0,3–0	5,55

Электролит на основе метансульфоновой кислоты (МСК)

Основу данных электролитов составляют никелевые соли МСК, являющейся близким аналогом сульфаминовой кислоты, но в химическом отношении – более стабильной [1]. Электролиты на основе МСК характеризуются (табл. 2) высокими электропроводностью (0,05–0,072 См), буферной емкостью (0,015–0,018 г·экв/л в области рН (4,2–5,2), РСт (6–12 %), Р (0,2–0,4), но низким рН_{гидрат.} 6,7.

Важным преимуществом МСК электролита является возможность получения качественных осадков при высоких скоростях электроосаждения никеля при низких значениях рН электролита. Установлено [1], что уже при рН 1,6–2,0 ВТ_{Ni} становится близким к 100% и при этом не зависит от i_k . При этом i_k принимают значения более 15А/дм². С заменой борной кислоты на лимонную верхний предел i_k увеличивается еще больше, достигая 25 А/дм². При этом ВТ_{Ni} практически не изменяется. Недостатком такой замены является снижение пластичности никелевых осадков на 16–20%.

Никельсодержащие электролиты на основе ацетата никеля

Существует несколько видов никельсодержащих электролитов, составленных на основе ацетата никеля. Из них наиболее изученными являются ацетатно-хлоридные (АХ) и сульфатно-ацетатно-хлоридные (САХ) электролиты [3].

Установлено [4], что развитием высоких скоростей электроосаждения никеля в ацетатных электролитах являются наличие в растворах эффекта миграции (переноса тока в электролите миграцией ионов и присутствие в них наряду с ионами Ni^{2+} катионного комплекса $[\text{NiCH}_3\text{COO}]^+$).

Ацетатные электролиты характеризуются высокими буферными свойствами, особенно в интервале рН 3–5. Установлено [1–4], что буферная емкость АХ электролита более чем в 20 раз превышает таковую для СХ электролита. Так, даже при $i_k=15$ А/дм² сдвиг рН прикатодного слоя (ΔpH_s) АХ электролита не превышает 0,5 ед.

Достоинство ацетатных электролитов состоит в том, что произведенные из них катодные

осадки отличаются мелкозернистостью, повышенной микротвердостью и небольшим удельным сопротивлением [4]. Недостатком ацетатных электролитов является их невысокая электропроводность ($\alpha=0,03$ –0,04 См, табл. 2), обусловленная присутствием в растворе большого количества неэлектропроводного комплекса $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ и недиссоциированных молекул уксусной кислоты. Существенный недостаток электролитов на основе ацетата никеля (табл. 2) – низкие значения РСт (1–9%) и РСм (0–0,3). Произведенные с их использованием катодные осадки характеризуются сравнительно высокими внутренними напряжениями и малой пластичностью.

Производство катодных осадков, микролегированных серой

Эксперименты по получению катодных осадков проводили на установке, показанной на рис. 1. Электролиты готовили растворением реактивов марок “хч” и “ч” в горячей (70 °С) дистиллированной или деминерализованной воде с последующей корректировкой химического состава и рН раствора. Электроосаждение катодных осадков проводили при режимах, приведенных в табл. 1.

Как видно из рисунка, установка электроформования шарообразных катодных осадков представляет собой цилиндрический электролизер диаметром 18 см, высотой 25 см, полезной емкостью 3л, по периметру которого на равном расстоянии (2–3 см) от катода 3 в чехлах из полипропиленовой ткани установлены три листовых никелевых анода 2 размерами 5x8x0,4 см.

При электроформовании профилированных (шарообразных) осадков использовали катодную подвеску специальной конструкции [6], представляющую собой стальную трубу (или стержень) диаметром 10 мм, к которой перпендикулярно продольной оси на расстоянии 3 см друг от друга приварены шестиконечные “звездочки”, изготовленные из титановой пластины толщиной ~1 мм. Для обеспечения электроизоляции подвеску покрывали тонким слоем пластизоля 5 и сушили. После сушки подвески слой пластизоля, лежащий на концах “звездочки”, удаляли, а произведенный таким образом элемент подвески приобретает рабочую катодную поверхность размерами (1–2) · 1 мм. В сборе катодная подвеска имела общую площадь 12–24 мм².

Заполненный электролитом электролизер помещали в термостат. Для перемешивания электролита использовали два стеклянных барбатера, установленных на дне электролизера, и сжатый воздух, который подавали с помощью микрокомпрессора. Катодное электроформование шарообразных осадков проводили непрерывно в течение 8–10 ч. Для понижения эффекта питтингообразования в электролит через каждые 10 ч работы установки добавляли смачивающий агент (ПАВ) в концентрации 0,1 г/л.

Результаты экспериментов показаны на рис. 2. Как видно из рисунка, на всем интервале рабочих i_k (1–5 А/дм²) на катоде формировались никелевые шарообразные осадки диаметром 0,89–1,5 см.

Анодное растворение катодных осадков

Скорость анодного растворения никеля и его профилированных катодных осадков изучали методом снятия анодных поляризационных кривых (АПК) в стандартном никельсодержащем СХ электролите¹ состава (г/л): NiSO₄ · 7H₂O – 360, NiCl₂ · 6H₂O – 30 и H₃BO₃ – 40, выделяя в области потенциалов активного растворения (ПАР) значения величин стационарного потенциала растворения ($E_{\text{стац.}}$, мВ) и критической плотности тока ($i_{\text{кр.}}$).

Как видно из рис. 3 и табл. 3, профилированные катодные осадки, произведенные из САХ электролита при $i_k=5$ А/дм², характеризуются наибольшей скоростью анодного растворения, поскольку их АПК ближе других расположены к

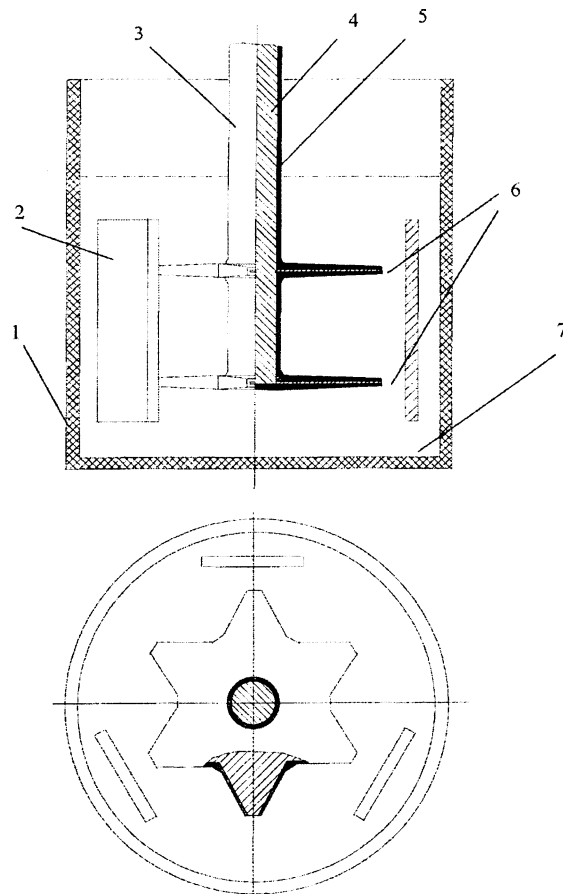


Рис. 1. Схема установки электроформования шарообразных катодных осадков: 1 – цилиндрический электролизер; 2 – никелевые аноды; 3 – подвеска; 4 – стальная труба; 5 – диэлектрик (пластик); 6 – катоды; 7 – электролит

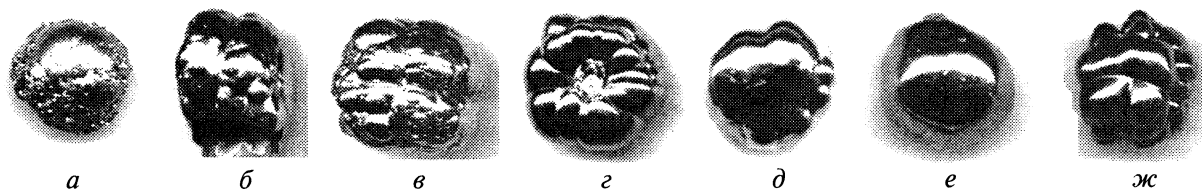


Рис. 2. Никелевые серосодержащие шарообразные катодные осадки, полученные из электролитов никелирования типа (в скобках указаны значения i_k , А/дм²): а – СХ(1); б – на основе МСК(1); в, г – МССХ(3–5); д – АХ(2); е, ж – САХ(2–5)

области отрицательных значений анодных потенциалов, при этом $E_{\text{стац.}}$ составляет –120 мВ (с.в.э.), а $i_{\text{кр.}}=195$ А/дм². Для осадков, полученных из других типов электролитов, характерны сдвиг $E_{\text{стац.}}$ в сторону электроположительных значений потенциалов и снижение $i_{\text{кр.}}$. Так, для осадков из МСК электролита сдвиг значений $E_{\text{стац.}}$ в сторону электроположительных значений потенциала составляет 10–20 мВ при уменьшении $i_{\text{кр.}}$ до 118 А/дм². Наименьшей скоростью анодного растворения характеризуются стандартные горячекатаные никелевые аноды марки НПАН, НПА-1 и никель марки Н0, произво-

димые отечественной металлургической промышленностью [1–4]. АПК расположены в области потенциалов 350–750 мВ; $E_{\text{стац.}}=-$ (6–20 мВ), $i_{\text{кр.}}=48-97$ А/дм².

Таким образом, из представленных выше никельсодержащих электролитов можно производить профилированные катодные осадки шарообразной формы, микролегированные серой, которые характеризуются высокой скоростью анодного растворения и могут быть использованы в качестве растворимых никелевых анодов при производстве гальванических покрытий.

¹ В электролите близкого химического состава в промышленности производят катодный никель марки Н0.

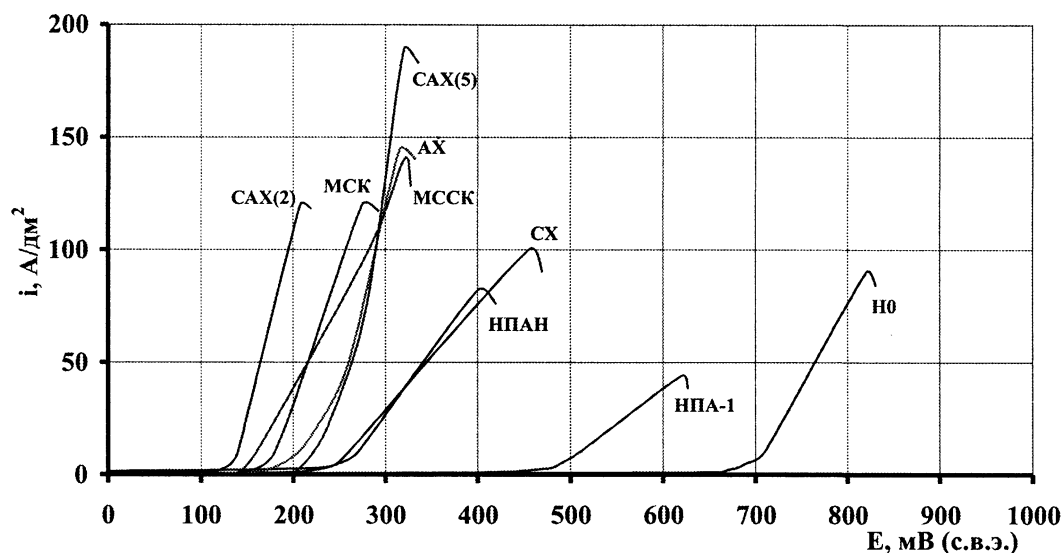


Рис. 3. АПК осадков никелевых катодных осадков и стандартных анодов

Таблица 3. Электрохимическая активность никеля, микролегированного серой, произведенного по различным технологиям

Катодный осадок (по типу электролитов) и марки стандартных анодов	Содержание, г/л		i_{k_2} А/дм ²	$i_{кр}$ А/дм ²	$E_{ст.э.}$, мВ (с.в.э.)	[S], %
	сахарин	бутин-2-диол- 1,4				
МССХ	0,3	0,06	5	50	-100	0,03
МСК	0,3	0,06	3,5	118	-90	0,07
СХ (НО)	-	-	-	98	-6	0,0035
СХ	0,3	0,08	2	102	-50	0,06
АХ	0,5	0,5	5	120	-120	0,06
САХ	1	0,5	2	122	-80	0,07
САХ	2	0,5	5	195	-80	0,09
НПАИ	-	-	-	70	-20	0,05
НПА-1	-	-	-	48	-7	0,005

Использование шарообразных катодных осадков при производстве гальванических покрытий

Полученные катодные осадки использовали в качестве насыпной анодной загрузки при производстве защитных гальванических покрытий.

Производство никелевых гальванических покрытий

Эксперименты проводили в никельсодержащем МСК электролите следующего состава (г/л): $(Ni(CH_3SO_3)_2 - 400, H_3BO_3 - 20, \text{лаурилсульфат натрия} - 0,5, \text{сахарин} - 0,1, \text{pH} 2 \text{ и температура} - 40-45 \text{ }^\circ\text{C})$. Из электролита указанного выше состава в интервале рабочих i_k (2,5–5 А/дм²) и VT_{Ni} (96–99 %) производили гальванические покрытия толщиной 3–9 мкм, свойства и качества которых оценивали по ГОСТ 9.302-88 [7].

Анализ качества произведенных катодных осадков показал, что это мелкокристаллические, гладкие и плотные гальванические осадки, пластичность и пористость которых удовлетворяет требованиям существующего стандарта.

В процессе производства гальванических покрытий было установлено, что оно сопровождается растворением массы анодной загрузки на 98–99% при увеличении ее насыпной плотности и снижении удельных затрат почти на четверть.

Выводы

1. Показана высокая эффективность применения электролитов нового поколения на основе метансульфоновой кислоты и ацетата никеля при производстве профилированных (шарообразных) катодных осадков, микролегированных серой.

2. Экспериментально установлено, что никелевые катодные осадки шарообразной формы, легированные серой, отвечают требованиям, предъявляемым к насыпным анодам, и могут быть использованы при производстве гальванических покрытий.

3. Показано, что применение профилированных катодных осадков при производстве никелевых гальванических покрытий характеризуется высокой степенью их использования (98–99%)

при одновременном снижении удельных энергетических затрат на 25–30%.

Литература

1. Чернышова И. С., Максименко С.А., Кудрявцев В.Н. Электроосаждение никеля из электролитов на основе метансульфоновой кислоты // Гальванотехника и обработка поверхности. 1996. Т. IV. №3. С. 12–17.
2. Пат. 2132889 РФ: Способ получения электролита для осаждения металлического никеля (варианты).
3. Дровосеков А.Б., Цупак Т.Е., Задиранов А.Н., Левина К.Г. Электроформование серосодержащих никелевых анодов. II. Электрохимическая активность серосодержащих гальванических осадков никеля, полученных из ацетатно-хлоридных электролитов // Гальванотехника и обработка поверхности. 2000. Т. VIII. №3. С. 35–38.
4. Дровосеков А.Б., Цупак Т.Е., Задиранов А.Н., Хайрутдинова М.Э., Кудрявцев В.Н. Электроформование серосодержащих никелевых анодов. I. Электрохимическая активность серосодержащих гальванических осадков никеля, полученных из сульфатно-ацетатно-хлоридного электролита // Гальванотехника и обработка поверхности. 2000. Т. VIII. №2. С. 31–37.
5. Whittington C.M. Anode Materials and Basket Anodes for Nickel Plating // Metals Australasia. 1979. N. 9. P. 21–23.
6. Пат. 2065509 РФ: Способ получения электролита для осаждения металлического никеля (варианты).
7. ГОСТ 9.302-88. Покрытия металлические и неметаллические. Методы контроля.